

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/089541 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C07C 6/12,  
B01J 37/02, 37/18, C07C 6/10

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/000730

(22) Date de dépôt international : 24 mars 2004 (24.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/03588 25 mars 2003 (25.03.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CPE  
LYON FORMATION CONTINUE ET RECHERCHE  
- CPE LYON FCR SAS [FR/FR]; 43 Boulevard du 11  
Novembre 1918, F-69100 Villeurbanne (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BASSET,  
Jean-Marie [FR/FR]; 18, Chemin de J.B. Gilliard,  
F-69300 Caluire (FR). COPERET, Christophe

[FR/FR]; 136, Avenue Thiers, F-69006 Lyon (FR).  
SOULIVONG, Daravong [FR/FR]; 8 rue Turbil, F-69003  
Lyon (FR). TAOUFIK, Mostafa [MA/FR]; 29 Av-  
enue Maurice Ravel, F-69140 Rillieux-la-Pape (FR).  
THIVOLLE-CAZAT, Jean [FR/FR]; 5 rue Gambetta,  
F-69270 Fontaine-sur-Saône (FR).

(74) Mandataire : COLOMBET, Alain; Cabinet Lavoix, 62  
rue de Bonnel, F-69448 Lyon Cédex 03 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METALLIC COMPOUND FIXED TO A SUPPORT, METHOD FOR PRODUCTION AND USE OF SAID COM-  
POUND IN HYDROCARBON METATHESIS REACTIONS

(54) Titre : COMPOSE METALLIQUE FIXE SUR UN SUPPORT, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DU COM-  
POSE DANS DES REACTIONS DE METATHESE D'HYDROCARBURE

(57) Abstract: The invention relates to a supported metal compound, comprising a support made from aluminium oxide to which a tungsten hydride is grafted. The support may be selected from the homogeneous supports with a composition based on aluminum oxide and from heterogeneous supports made from aluminium oxide with aluminum oxide essentially on the surface of said support. The support may in particular comprise aluminium oxide, mixed aluminium oxides and modified aluminium oxides particularly comprising one or more elements of groups 15 to 17 of the periodic table of the elements, such as phosphorus, sulphur, fluorine or chlorine. A support made from porous, non-porous or mesoporous aluminas is preferred. The degree of oxidation of the tungsten may have a value of from 2 to 6. The tungsten atom is generally bonded to one or several hydrogen atoms and optionally to one or several hydrocarbon groups. According to the invention, the compound may be prepared by a dispersion step and grafting of a tungsten organometallic precursor to the support made from aluminium oxide then hydrogenation of the resulting product. The product may be used as catalyst in reactions of cleavage and recombination of hydrocarbons, particularly in hydrocarbon metathesis reactions most particularly of alkanes. The product has a surprising, extremely high catalytic activity in this type of reaction and in particular, a high selectivity for the formation of n-alkanes with relation to iso-alkanes.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un composé métallique supporté comprenant un support à base d'oxyde d'aluminium sur lequel est greffé un hydrure de tungstène. Le support peut être choisi parmi les supports homogènes en composition à base d'oxyde d'aluminium et parmi les supports hétérogènes à base d'oxyde d'aluminium comprenant de l'oxyde d'aluminium essentiellement en surface desdits supports. Le support peut en particulier comprendre de l'oxyde d'aluminium, des oxydes mixtes d'aluminium et des oxydes d'aluminium modifiés, comprenant notamment un ou plusieurs éléments des Groupes 15 à 17, tels que le phosphore, le soufre, le fluor ou le chlore, du Tableau de la Classification Périodique des Éléments. On préfère un support comprenant des aluminas poreuses, non-poreuses ou mésoporeuses. Le degré d'oxydation du tungstène peut avoir une valeur allant de 2 à 6. L'atome de tungstène est généralement lié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène et éventuellement à un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés. Le composé selon l'invention peut être préparé par une étape de dispersion et de greffage d'un précurseur organométallique de tungstène sur le support à base d'oxyde d'aluminium, puis par hydrogénolyse du produit résultant. Le composé selon l'invention peut être utilisé comme catalyseur dans des réactions de scission et recombinaison d'hydrocarbure(s), notamment dans des réactions de métathèse d'hydrocarbure(s), notamment d'alcane(s). Il présente d'une façon surprenante une activité catalytique extrêmement élevée dans ce type de réaction, et notamment une sélectivité élevée dans la formation des n-alcane par rapport à celle des iso-alcane.

WO 2004/089541 A3



KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

**(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:**

18 novembre 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C6/12 B01J37/02 B01J37/18 C07C6/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/02244 A (BASSET JEAN MARIE ;THIVOLLE CAZAT JEAN (FR); THEOLIER ALBERT (FR);) 22 January 1998 (1998-01-22) cited in the application page 6, line 4 - line 11; claims 1,10,11; examples 2,7	1-33
X	WO 01/04077 A (BASSET JEAN MARIE ;THIVOLLE CAZAT JEAN (FR); MAURY OLIVIER (FR); L) 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application the whole document ----- -/--	1-33

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

17 September 2004

Date of mailing of the international search report

06/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaes, D

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MAURY O; BASSET J.M., ET AL.: "Catalytic Properties of Silica-Supported Tantalum and Tungsten Hydrides in the Cleavage and Formation of C-C Bonds of Alkanes" STUD. SURF. SCI. CATAL., vol. 130, 2000, pages 917-922, XP002258078 the whole document -----	1-32

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9802244	A	22-01-1998	FR 2750894 A1 16-01-1998
			AT 190522 T 15-04-2000
			DE 69701462 D1 20-04-2000
			DE 69701462 T2 27-07-2000
			DK 910469 T3 21-08-2000
			EP 0910469 A1 28-04-1999
			ES 2146109 T3 16-07-2000
			WO 9802244 A1 22-01-1998
			GR 3033371 T3 29-09-2000
			JP 2000514446 T 31-10-2000
			PT 910469 T 31-08-2000
			US 6229060 B1 08-05-2001
WO 0104077	A	18-01-2001	FR 2796066 A1 12-01-2001
			AT 248792 T 15-09-2003
			AU 6165800 A 30-01-2001
			CN 1372534 T 02-10-2002
			DE 60005014 D1 09-10-2003
			DE 60005014 T2 01-04-2004
			DK 1194394 T3 05-01-2004
			EA 4430 B1 29-04-2004
			EP 1194394 A1 10-04-2002
			ES 2206277 T3 16-05-2004
			WO 0104077 A1 18-01-2001
			US 2003045765 A1 06-03-2003

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C6/12 B01J37/02 B01J37/18 C07C6/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98/02244 A (BASSET JEAN MARIE ;THIVOLLE CAZAT JEAN (FR); THEOLIER ALBERT (FR);) 22 janvier 1998 (1998-01-22) cité dans la demande page 6, ligne 4 - ligne 11; revendications 1,10,11; exemples 2,7	1-33
X	WO 01/04077 A (BASSET JEAN MARIE ;THIVOLLE CAZAT JEAN (FR); MAURY OLIVIER (FR); L) 18 janvier 2001 (2001-01-18) cité dans la demande le document en entier	1-33



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Klaes, D

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>MAURY O; BASSET J.M., ET AL.: "Catalytic Properties of Silica-Supported Tantalum and Tungsten Hydrides in the Cleavage and Formation of C-C Bonds of Alkanes"  STUD. SURF. SCI. CATAL.,  vol. 130, 2000, pages 917-922, XP002258078  le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-32

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9802244	A	22-01-1998	FR 2750894 A1	16-01-1998
			AT 190522 T	15-04-2000
			DE 69701462 D1	20-04-2000
			DE 69701462 T2	27-07-2000
			DK 910469 T3	21-08-2000
			EP 0910469 A1	28-04-1999
			ES 2146109 T3	16-07-2000
			WO 9802244 A1	22-01-1998
			GR 3033371 T3	29-09-2000
			JP 2000514446 T	31-10-2000
			PT 910469 T	31-08-2000
			US 6229060 B1	08-05-2001
WO 0104077	A	18-01-2001	FR 2796066 A1	12-01-2001
			AT 248792 T	15-09-2003
			AU 6165800 A	30-01-2001
			CN 1372534 T	02-10-2002
			DE 60005014 D1	09-10-2003
			DE 60005014 T2	01-04-2004
			DK 1194394 T3	05-01-2004
			EA 4430 B1	29-04-2004
			EP 1194394 A1	10-04-2002
			ES 2206277 T3	16-05-2004
			WO 0104077 A1	18-01-2001
			US 2003045765 A1	06-03-2003